

RADIATION CURABLE RESIN COMPOSITION FOR CELLULOSE ACETATE FILM

Publication number: JP2004002774 (A)

Publication date: 2004-01-08

Inventor(s): MORI HIDEYUKI

Applicant(s): SANYO CHEMICAL IND LTD

Classification:

- international: G02B1/10; C08F220/26; C08F220/36; C08J7/04; C08K3/00; C08L83/12; C09D4/02; C09D4/06; C09D5/00; G02B1/04; G02B1/10; C08F220/00; C08J7/00; C08K3/00; C08L83/00; C09D4/02; C09D4/06; C09D5/00; G02B1/04; (IPC1-7): C08F220/36; C08F220/26; C08J7/04; C08K3/00; C08L83/12; C09D4/02; C09D4/06; C09D5/00; G02B1/04; G02B1/10

- European:

Application number: JP20030091898 20030328

Priority number(s): JP20030091898 20030328; JP20020095278 20020329

Abstract of JP 2004002774 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a radiation curable resin composition for a cellulose acetate film which yields a good adhesion of a coating film even if a diluting solvent that affects a substrate is not used and has high transparency and excellent scratch resistance. ; **SOLUTION:** The resin composition consists of a multifunctional (meth)acrylate (A) having a heterocyclic structure, a SP value of 12-15, and 2-6 acryloyl functional groups and a specific multifunctional (meth)acrylate (B) having 2-12 acryloyl functional groups other than the (A) and has a weight ratio (A)/(B) of 10/90-50/50. ;

COPYRIGHT: (C)2004,JPO

Data supplied from the esp@ceret database — Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2774

(P2004-2774A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

C 08 F 220/36

C 08 F 220/36

2 K 0 0 9

C 08 F 220/26

C 08 F 220/26

4 F 0 0 6

C 08 J 7/04

C 08 J 7/04

C E P K

4 J 0 0 2

C 08 K 3/00

C 08 K 3/00

4 J 0 3 8

C 08 L 83/12

C 08 L 83/12

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-91898 (P2003-91898)
 (22) 出願日 平成15年3月28日 (2003.3.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-95278 (P2002-95278)
 (32) 優先日 平成14年3月29日 (2002.3.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の
 1

(72) 発明者 森 英之
 京都市東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三
 洋化成工業株式会社内

F ターム (参考) 2K009 AA15 BB28 CC24 CC38 DD02
 DD05
 4F006 AA02 AB24 AB39 BA02 CA05
 EA03
 4J002 BG05X BG07W CP183 DA036 DE106
 DE136 DE146 DE236 DJ006 DJ016
 DJ036 DM006 FD016 FD097

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 基材を侵す希釈溶剤を使用しなくても塗膜の付着性が良好であり、且つ透明性が高く耐擦傷性に優れた酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 複素環構造を有し、S P 値が 1 2 ～ 1 5、アクリロイル官能基数が 2 ～ 6 の多官能 (メタ) アクリレート (A) 及びアクリロイル官能基数が 2 ～ 1 2 の (A) 以外の特定の多官能 (メタ) アクリレート (B) からなり、(A) / (B) の重量比が 1 0 / 9 0 ～ 5 0 / 5 0 であることを特徴とする酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A) 及び (B) からなり、(A) / (B) の重量比が 10 / 90 ~ 50 / 50 であることを特徴とする酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物。

(A) 複素環構造を有し、SP 値が 11 ~ 15、アクリロイル官能基数が 2 ~ 6 の多官能 (メタ) アクリレート

(B) 一般式 (1) で表される、アクリロイル官能基数が 2 ~ 12 の (A) 以外の多官能 (メタ) アクリレート

[Y] (OX¹)_m (OX²)_n (OR¹)_p (1)

[式中、Y は (m + n + p) 価、炭素数 2 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコール残基、炭素数 6 ~ 30 の芳香環含有炭化水素基、又は炭素数 2 ~ 20 の (ポリ) オキシアルキレン基; X¹ 及び X² は同一でも異なってもよい (メタ) アクリロイル基; R¹ は H 又は炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基; p は 0 ~ 8 の整数; m、n は m + n ≤ 12 を満足するそれぞれ 1 ~ 6 の整数を示す。]

10

【請求項 2】

(A) と (B) の混合物の二重結合当量数が、5 ~ 13 (meq / g) である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、下記 (C) を加えてなる請求項 1 または請求項 2 記載の樹脂組成物。

(C) 数平均分子量が 1,500 ~ 20,000 のポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンであって、ポリエーテル部分がエチレンオキサイド (EO)、または EO およびプロピレンオキサイド (PO) で構成され、そのモル割合が式 0.3 ≤ EO / (EO + PO) ≤ 1 を満足するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン

20

【請求項 4】

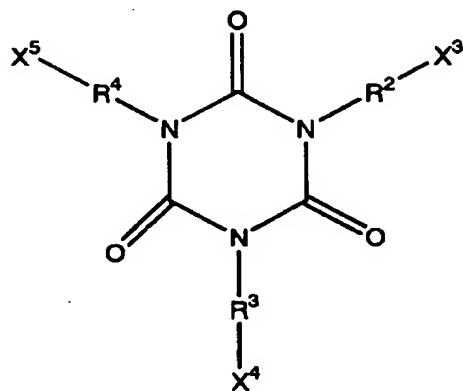
(A)、(B) および (C) の合計重量に基づく (C) の含有量が 0.01 ~ 5 重量% である請求項 3 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) が下記一般式 (2) で表されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシアヌレート及び / 又は一般式 (3) で表されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] シアヌレートである請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の樹脂組成物。

30

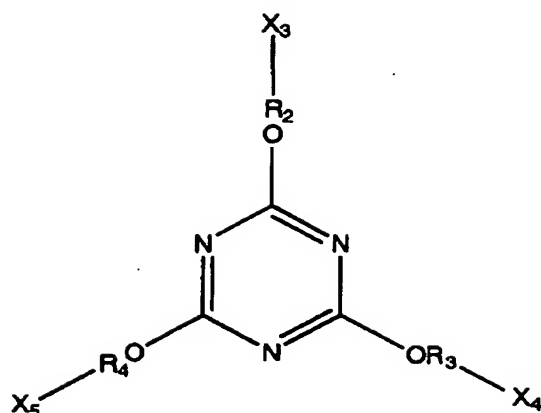
【化 1】



(2)

40

【化 2】



(3)

10

【式中、 X^3 、 X^4 及び X^5 は (メタ) アクリロイル基、炭化水素基 (炭素数 1 ~ 20) 又は H、かつ X^3 ~ X^5 のうち少なくとも 2 個は (メタ) アクリロイル基; R^2 、 R^3 及び R^4 はオキシアルキレン基を示す。】

【請求項 6】

(A) がトリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート及び/又はトリス (アクリロイルオキシエチル) シアヌレート、(B) がジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートからなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか記載の樹脂組成物。

20

【請求項 7】

表面張力が 15 ~ 40 mN/m である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

さらに、体積平均粒径が 0.1 ~ 2 μ m の無機または有機微粒子を (A)、(B) および (C) の合計重量に基づいて、0.5 ~ 100 重量% 含有させてなる請求項 1 ~ 7 のいずれか記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の樹脂組成物を硬化させてなる保護コーティング材。

30

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか記載の樹脂組成物を酢酸セルロースフィルムの表面の少なくとも一部に塗布し、紫外線および電子線からなる群から選ばれる放射線を照射して硬化させることを特徴とする、ハードコート酢酸セルロースフィルムの製造方法。

【請求項 11】

請求項 10 記載の方法で得られるハードコート酢酸セルロースフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は放射線硬化型樹脂組成物に関する、さらに詳しくは光学フィルムである酢酸セルロースフィルムに対する付着性及び表面保護性及び高い透明性を有する保護コーティング膜 (以下、塗膜と略記) 形成用の放射線硬化型樹脂組成物に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

従来、酢酸セルロースフィルムへの付着性を高めた放射線硬化型樹脂組成物としては、放射線硬化型樹脂にセルロース類 (ニトロセルロース等) を添加したものや、水酸基を有するような特定の構造の多官能アクリレートを使用したものが知られている (例えば、特許文献 1、2 参照)。

【0003】

50

【特許文献 1】

特開平 6-157791 号公報

【特許文献 2】

特開 2001-278924 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、セルロース系樹脂を添加した場合には、高湿下での塗膜の付着性を向上させるためセルロース系樹脂を多量に添加すると塗膜の表面強度が劣る（耐擦傷性が劣る）という問題があった。また、特開 2001-278924 号公報に記載されている、水酸基を有するような特定の構造の多官能アクリレートを使用した場合は、基材を侵すような溶剤を使用すると酢酸セルロースフィルムへの付着性は向上するが、塗膜と基材の界面が平滑ではなくなることによってハードコートされた酢酸セルロースフィルムのヘーズが高くなる（透明性が低下する）ため、基材への付着性と高い透明性を両立させることは困難であった。

本発明の目的は、酢酸セルロースフィルムへの付着性に優れ、透明性が高く、かつ耐擦傷性に優れる塗膜を形成する、酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、ある特定の組成を有する放射線硬化型樹脂組成物を使用することにより、基材を侵すような希釈溶剤を使用しなくても酢酸セルロースフィルムへの塗膜の付着性を発現させることが可能となり、透明性が高く、かつ高い耐擦傷性を有する塗膜が得られることを見だし、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、下記（A）及び（B）からなり、（A）／（B）の重量比が 10／90～50／50であることを特徴とする酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物；該組成物を硬化させてなる保護コーティング材；該樹脂組成物を酢酸セルロースフィルムの表面の少なくとも一部に塗布し、紫外線および電子線からなる群から選ばれる放射線を照射して硬化させることを特徴とする、ハードコート酢酸セルロースフィルムの製造方法；並びに、該方法で得られるハードコート酢酸セルロースフィルムである。

（A）複素環構造を有し、SP 値が 11～15、アクリロイル官能基数が 2～6 の多官能（メタ）アクリレート

（B）一般式（1）で表される、アクリロイル官能基数が 2～12 の（A）以外の多官能（メタ）アクリレート

〔Y〕（OX¹）_m（OX²）_n（OR¹）_p（1）

〔式中、Y は（m+n+p）価、炭素数 2～20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコール残基、炭素数 6～30 の芳香環含有炭化水素基、又は炭素数 2～20 の（ポリ）オキシアルキレン基；X¹ 及び X² は同一でも異なってもよい（メタ）アクリロイル基；R¹ は H 又は炭素数 1～20 の炭化水素基；p は 0～8 の整数；m、n は m+n ≤ 12 を満足するそれぞれ 1～6 の整数を示す。〕

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明における（A）は、複素環構造を有し、Fedors 法によって計算される溶解度パラメーター（以下、SP 値と略記）が 11～15（好ましくは 12～14）で、アクリロイル官能基数が 2～6（好ましくは 3～6）である多官能（メタ）アクリレートである。

SP 値は、次式で表わされる。

$$SP \text{ 値} = (\Delta H / V)^{1/2}$$

但し、式中、ΔH はモル蒸発熱（cal）、V はモル体積（cm³）を表す。また、ΔH および V は「POLYMER ENGINEERING AND FEBRUARY, 1974, Vol. 14, No. 2, ROBERT F. FEDORS. (151～153

10

20

30

40

50

頁)」に記載の原子団のモル蒸発熱 (Δe_i) の合計 (ΔH) とモル体積 (ΔV_i) の合計 (V) を用いることができる。

(A) の S P 値が 1.1 未満、および 1.5 を超える場合は、基材の酢酸セルロースの S P 値と (A) の S P 値の差が大きくなるため、基材への付着性が悪くなる。

【0007】

(A) は 2 ～ 6 個 (好ましくは 3 ～ 6 個) のアクリロイル基 (官能基) を含有する。該官能基数が 2 未満では耐擦傷性が悪くなり、6 を超えると硬化収縮が大きくなるため、基材への付着性が悪くなる。

【0008】

(A) を構成する複素環構造としては、環内にヘテロ原子を 1 個含む複素環 (ピリジン骨格、キノリン骨格、アクリジン骨格等)、及び環内にヘテロ原子を 2 個以上含有する複素環 (オキサジン骨格、チアジン骨格、ピリダジン骨格、トリアジン骨格、シアヌレート骨格、イソシアヌレート骨格等) が挙げられる。

10

これらの複素環構造のうち、基材への付着性の観点から、好ましいのは環内にヘテロ原子を 2 個以上含有する複素環であり、さらに好ましいのは、トリアジン骨格、および特に好ましいのはシアヌレート骨格、イソシアヌレート骨格である。

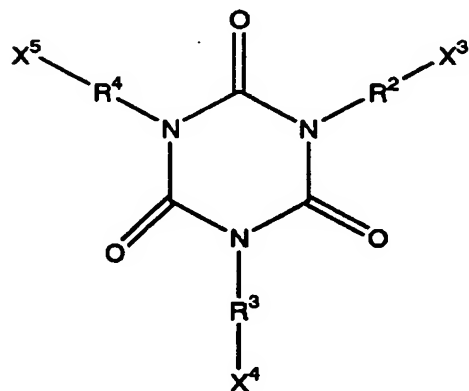
【0009】

(A) の具体例としては、いずれも (メタ) アクリロイル基を有するアルコキシアルキルメラミン化合物、ヒドロキシアルキルメラミン化合物、アルコキシアルキルグアナミン化合物、ヒドロキシアルキルグアナミン化合物、グリコールウリル化合物および下記一般式 (2) で表されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシアヌレート (A1) 、一般式 (3) で表されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] シアヌレート (A2) 、およびこれらの混合物などが挙げられる。

20

【0010】

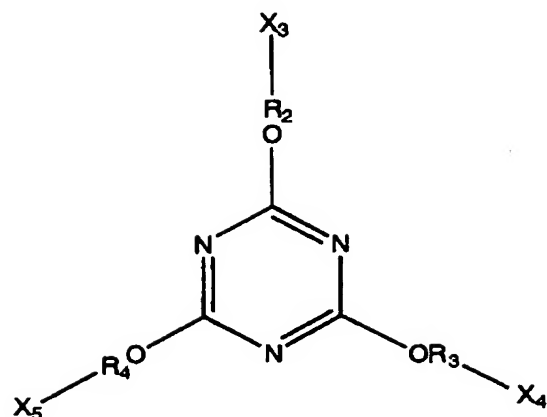
【化 3】



30

(2)

【化 4】



(3)

10

[式中、 X^3 、 X^4 及び X^5 は (メタ) アクリロイル基、炭化水素基 (炭素数 1 ~ 20) 又は H であり、且つ $X^3 \sim X^5$ の内少なくとも 2 個は (メタ) アクリロイル基; R^2 、 R^3 及び R^4 はオキシアルキレン基を示す。]

【0011】

一般式 (2) および (3) における X^3 、 X^4 および X^5 はそのうち少なくとも 2 個が (メタ) アクリロイル基であり、硬化性の観点から好ましいのは、 $X^3 \sim X^5$ のいずれもが (メタ) アクリロイル基である場合である。従って、ポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] (イソ) シアヌレート化合物において、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基の数を表すポリは 2 ~ 3、好ましくは 3 である。

20

X^3 、 X^4 または X^5 が炭化水素基の場合は、その炭素数は 1 ~ 20、(B) との相溶性の観点から好ましくは 1 ~ 4 である。

【0012】

炭化水素基 (炭素数 1 ~ 20) の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-および *i*-プロピル基、*n*-、*i*-、*sec*-および *tert*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ラウリル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、2-エチルヘキシル基、及び 2-エチルオクチル基等が挙げられる。

R^2 、 R^3 及び R^4 はオキシアルキレン基であり、アルキレン基の炭素数は (B) との相溶性の観点から、好ましくは炭素数 2 ~ 10 (例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、2-エチルヘキシレン基、2-エチルオクチレン基)、さらに好ましくは 2 ~ 6 である。

30

オキシアルキレン基の具体例としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基などが挙げられる。

上記 (A) のうち基材への付着性の観点から好ましいのは、(A1) 及び/又は (A2) である。

【0013】

(A1) および (A2) の具体例としては、下記のものが挙げられる。

(A1) ポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] イソシアヌレート

40

▲1▼ アクリロイルイソシアヌレート

トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2-アクリロイルオキシプロピル) イソシアヌレート、ビス (アクリロイルオキシエチル) ヒドロキシエチルイソシアヌレート、ビス (2-アクリロイルオキシプロピル) - 2-エトキシプロピルイソシアヌレート、トリス [アクリロイルジ (オキシエチル)] イソシアヌレート等;

▲2▼ メタアクリロイルイソシアヌレート

トリス (メタアクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2-メタアクリロイルオキシプロピル) イソシアヌレート、ビス (メタアクリロイルオキシエチル) メトキシエチルイソシアヌレート、ビス (2-メタアクリロイルオキシプロピル) - 2-ヒドロキシプロピルイソシアヌレート、トリス [メタアクリロイルジ (オキシエチル)] イソシ

50

シアヌレート等；

【0014】

(A2) ポリ〔(メタ)アクリロイルオキシアルキル〕シアヌレート

▲1▼ アクリロイルシアヌレート

トリス(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシプロピル)シアヌレート、ビス(アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルシアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシプロピル)-2-エトキシプロピルシアヌレート、トリス〔アクリロイルジ(オキシエチル)〕シアヌレート等；

▲2▼ メタアクリロイルシアヌレート

トリス(メタアクリロイルオキシエチル)シアヌレート、トリス(2-メタアクリロイルオキシプロピル)シアヌレート、ビス(メタアクリロイルオキシエチル)メトキシエチルシアヌレート、ビス(2-メタアクリロイルオキシプロピル)-2-ヒドロキシプロピルシアヌレート、トリス〔メタアクリロイルジ(オキシエチル)〕シアヌレート等；

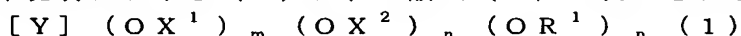
【0015】

上記(A1)、(A2)はそれぞれの1種でも、また2種以上の混合物でもよく、さらに(A1)と(A2)を併用してもよい。

これらの内でさらに好ましいのは、(A1)▲1▼および(A2)▲1▼、特に好ましいのは、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、最も好ましいのはトリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレートである。

【0016】

本発明における(B)は、一般式(1)で表わされる。



式中、Yは(m+n+p)価で、炭素数2~20(好ましくは4~8)の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコール残基(アルコールから水酸基を除いた部分)、炭素数6~30(好ましくは15~29)の芳香環含有炭化水素基、又は炭素数2~20(好ましくは2~10)の(ポリ)オキシアルキレン基である。

【0017】

Yがアルコール残基で、炭素数が20を超える場合、またはYが芳香環含有炭化水素基で、炭素数が30を超える場合は、(A)との相溶性が低下する。また、Yが(ポリ)オキシアルキレン基で、炭素数が20を超える場合は後述するハードコート酢酸セルロースフィルム of 耐擦傷性が低下する。

【0018】

炭素数2~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコール残基の具体例としては、直鎖状アルコール〔エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなど〕、分岐状アルコール〔グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド(以下、EOと略記)(2~6モル)付加物、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド(以下、POと略記)(2~4モル)付加物、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールなど〕、および環状アルコール〔水添化ビスフェノールAのEO(2モル)付加物、水添化ビスフェノールAのPO(2モル)付加物、トリシクロデカンジメタノールなど〕からそれぞれ水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0019】

炭素数6~30の芳香環含有炭化水素基の具体例としては、ビスフェノールAのEO2モル付加物、ビスフェノールAのPO2モル付加物、ビスフェノールフルオレン、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシエチルエーテル等のフェノール化合物から水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0020】

炭素数2~20の(ポリ)オキシアルキレン基の具体例としては、ポリエチレングリコール〔数平均分子量(以下、Mnと略記、測定はGPC法による)106~400〕、ポリ

10

20

30

40

50

プロピレングリコール (M_n 134 ~ 400)、ポリテトラメチレングリコール (M_n 162 ~ 450) 等から末端水酸基を除いた残基が挙げられる。

【0021】

一般式 (1) 中、 X^1 及び X^2 は、(メタ) アクリロイル基を表し同一でも異なっているもよい。これらのうち硬化性の観点から、好ましいのは X^1 、 X^2 とともにアクリロイル基の場合である。

【0022】

一般式 (1) 中、 R^1 は H 又は炭素数 1 ~ 20 (好ましくは 1 ~ 4) の炭化水素基を表す。炭素数が 20 を超えると (B) と (A) との相溶性が悪くなったり、後述するハードコート酢酸セルロースフィルムの耐擦傷性が低下する。

炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基の具体例としては、前記 X^3 、 X^4 、 X^5 が炭化水素基の場合で例示したものと同一ものが挙げられる。

【0023】

m 、 n はそれぞれ 1 ~ 6 (好ましくは 2 ~ 4) の整数で、 $(m+n) \leq 12$ (好ましくは 3 ~ 12、さらに好ましくは 3 ~ 6) を満足する； p は 0 ~ 8 (好ましくは 0 ~ 3) の整数； $(m+n+p)$ は 2 ~ 20、好ましくは 3 ~ 6 である。

p が 8 を超えると (B) 1 分子中の反応性基数の割合が少なくなるため、後述するハードコート酢酸セルロースフィルムの耐擦傷性が低下し、 m 及び n が 6 を超えるか、または $(m+n)$ が 12 を超えると硬化時にクラックが発生したり、フィルムのカールが大きくなるため、実用には適さない。

【0024】

(B) の M_n は耐擦傷性の観点から 1,000 以下が好ましい。(B) の具体例としては、下記のもの挙げられる。

(i) 2 官能の (メタ) アクリレート

エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、2,2-ビス (4-アクリロイルオキシエトキシエトキシシクロヘキシル) プロパン、ビス (4-アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル) メタン、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、イソボルニルジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート (M_n は 1,000 以下)、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート (M_n は 1,000 以下)、ポリテトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート (M_n は 1,000 以下) 等；

(ii) 3 官能 ~ 6 官能またはそれ以上の (メタ) アクリレート

ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン PO3 モル付加物のトリアクリレート、トリメチロールプロパン EO3 モル付加物のトリアクリレート等；

さらに上記 (i)、(ii) の 2 種類以上の混合物も使用することができる。これらのうちで硬化性の観点から、好ましいのは (ii)、さらに好ましいのはジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートである。

【0025】

本発明の樹脂組成物における (A) / (B) の重量比は 10 / 90 ~ 50 / 50、好ましくは 20 / 80 ~ 40 / 60、さらに好ましくは 25 / 75 ~ 35 / 65 である。

(A) の割合が 10 未満であると該樹脂組成物の硬化塗膜（以下、硬化塗膜と略記）の酢酸セルロースフィルムへの付着性が不足し、(A) の割合が 50 を超えると、硬化塗膜の耐擦傷性が不足する。

【0026】

(A) 及び (B) の混合物の二重結合当量数は、硬化塗膜の酢酸セルロースフィルムへの付着性と耐擦傷性の観点から、好ましくは 5 ~ 13 (meq/g)、さらに好ましくは 9 ~ 11 (meq/g) である。ここにおいて二重結合当量数とは、試料 1 g 中の二重結合の含量であって、モルホリン付加法を用いて測定される。

モルホリン付加法とは、二重結合へのアミンの付加反応を利用したものである。具体的には下記の手順で行われる。

▲1▼ 試料を三角フラスコに入れ、1 mg まで精秤する。

▲2▼ アセトン 10 ml を加え、試料を溶解する。次にモルホリン溶液 [モルホリン：メタノール = 1 : 4 (v/v)] を 10 ml、50 (v/v) % 酢酸水溶液を 1.5 ml 加えよく攪拌した後、室温で 15 分間静置する。

▲3▼ さらにアセトニトリルを 15 ml 及び無水酢酸を 10 ml を加え、よく攪拌する。

▲4▼ 0.5 mol/L の塩酸・メチルアルコール溶液で滴定を行う。

▲5▼ 空試験も同時に行い、下記計算式にて二重結合当量数を算出する。

二重結合当量数 (meq/g) = $f \times (A - B) / (2S)$

A : 試料滴定に要した 0.5 mol/L 塩酸・メチルアルコール溶液の ml 数 B : 空試験に要した 0.5 mol/L 塩酸・メチルアルコール溶液の ml 数 f : 0.5 mol/L 塩酸・メチルアルコール溶液の力価

S : 試料採取量 (g)

【0027】

本発明の樹脂組成物には、必要によりさらに、硬化塗膜の耐擦傷性を向上させることを目的としてポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン (C) を加えることができる。

(C) はポリエーテル部分が EO 単独、または EO と PO で構成され、それぞれのモル数は $0.3 \leq EO / (EO + PO) \leq 1$ の関係を満足し、(A) および (B) と (C) との相溶性の観点から、好ましくは $0.5 \leq EO / (EO + PO) \leq 0.8$ を満足する。

ポリエーテル部分の Mn は耐擦傷性の観点から好ましくは 80 ~ 6,000、さらに好ましくは 130 ~ 4,000 である。

【0028】

(C) の Mn は、ハジキやブツといった塗膜欠陥を低減する観点から、好ましくは 1,500 ~ 20,000、さらに好ましくは 1,700 ~ 18,000 である。

ポリエーテル部分とポリジメチルシロキサン部分の比率 (重量比) は、(A) および (B) との相溶性の観点から、好ましくは 10/90 ~ 90/10、さらに好ましくは 20/80 ~ 70/30 である。

【0029】

(C) の具体例としては、市販のものが使用でき、例えば BYK-306、BYK-307、BYK-333、BYK-375 [いずれも BYK Chemie (株) 製] 等が挙げられる。

【0030】

(C) の使用量は、(A) ~ (C) の合計重量に基づいて、本発明の樹脂組成物の塗布性 (酢酸セルロースフィルム上にハジキ、ブツ等の塗膜欠陥を発生させないことを意味する) および硬化塗膜のスリップ性の観点から、好ましい下限は 0.01 重量%、さらに好ましくは 0.05 重量%、とくに好ましくは 0.1 重量%、塗膜の透明性、耐擦傷性およびべたつきの観点から、好ましい上限は 5 重量%、さらに好ましくは 3 重量%、とくに好ましくは 2 重量%、最も好ましくは 1 重量% である。

【0031】

本発明の樹脂組成物の表面張力は、塗布性の観点から、好ましくは 15 ~ 40 mN/m、

10

20

30

40

50

さらに好ましくは $18 \sim 30 \text{ mN/m}$ 、とくに好ましくは $18 \sim 26 \text{ mN/m}$ である。ここにおける表面張力は、(A) と (B) からなる樹脂組成物（後述する有機溶剤、無機微粒子および有機微粒子を除いた樹脂組成物）の表面張力であって、該組成物をウィルヘルミー式表面張力計を用いて測定することができる。該表面張力は、(C) の添加量や (C) 1 分子中に含有されるポリジメチルシロキサン部分の比率（重量比）を増減することで調整可能である。

【0032】

本発明の樹脂組成物には、本発明の効果等をさらに向上させる目的で他に種々のものを含

有させてもよい。
例えば、(メタ) アクリロイル基を有し前記 (A) および (B) 以外のオリゴマーを含有
させることで硬化収縮を低減したり、フィルムへの付着性および耐擦傷性をさらに向上さ
せることができる。オリゴマーの M_n は $1,100 \sim 3,000$ が好ましい。

【0033】

上記オリゴマーとしては、下記のもの挙げられる。

(1) ウレタン (メタ) アクリレート

官能基数 $2 \sim 6$ のポリオールおよび水酸基含有エチレン性不飽和化合物と、ポリ ($n = 2$
 ~ 3) イソシアネート化合物との反応物であるウレタン (メタ) アクリレート；

該ポリオールとしては、 M_n が $62 \sim 2,400$ 、例えばエチレングリコール、1,4-
ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエーテルポリオール、ポリカプロラクト
ンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリテトラメチ
レングリコールが挙げられる。

該水酸基含有エチレン性不飽和化合物としては、炭素数 $5 \sim 6$ 、例えばヒドロキシエチル
(メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートが挙げられる。

該ポリイソシアネート化合物としては、炭素数 $6 \sim 33$ (NCO 基の炭素を除く)、例え
ば脂肪族ポリイソシアネート (ヘキサメチレンジイソシアネートなど)、芳香 (脂肪) 族
ポリイソシアネート ($2,4$ -および/または $2,6$ -トリレンジイソシアネート、 $1,5$ -
ナフタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど)、脂環式ポリイソ
シアネート [イソホロンジイソシアネート、 $4,4'$ -メチレンビス (シクロヘキシルイ
ソシアネート) など] が挙げられる。

【0034】

ウレタン (メタ) アクリレートの製造方法としては、ポリオール成分のうちのポリオール
とポリイソシアネート成分を、好ましくは $1/1.5 \sim 1/2$ の当量比で反応させて末端
イソシアネート基ウレタンプレポリマーを得た後、該ウレタンプレポリマーと該水酸基含
有エチレン性不飽和化合物とを好ましくは $1/0.8 \sim 1/1$ の当量比で反応させて製造
する方法が挙げられる。

【0035】

(2) ポリエステル (メタ) アクリレート

脂環式骨格を有さない多価 ($n = 2 \sim 6$) カルボン酸、官能基数 $2 \sim 6$ の多価アルコール
および (メタ) アクリロイル基含有化合物からのエステル化により得られる、複数 ($n =$
 $2 \sim 6$) のエステル結合と複数 ($n = 2 \sim 4$) の (メタ) アクリロイル基をもつポリエス
テル (メタ) アクリレート；

該脂環式骨格を有さない多価 ($n = 2 \sim 6$) カルボン酸としては、芳香族多価カルボン酸
[イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸 (無水物)、トリメリット酸 (無水物) など]
および脂肪族多価カルボン酸 [マレイン酸 (無水物)、アジピン酸、セバシン酸、トリカ
ルバリル酸など] などが挙げられる。

該官能基数 $2 \sim 6$ の多価アルコールとしては前記 (1) ウレタン (メタ) アクリレートで
例示したポリオールなどが挙げられる。

該 (メタ) アクリロイル基含有化合物としては、炭素数 $3 \sim 6$ 、例えば (メタ) アクリル
酸、ヒドロキシメチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートな
どが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0036】

ポリエステル（メタ）アクリレートの製造方法としては、該脂環式骨格を有さない多価カルボン酸と該多価アルコールを、好ましくは1/1.5～1/3の当量比で反応させてポリエステルを得た後、該（メタ）アクリロイル基含有化合物を、好ましくは1/0.8～1/1の当量比で反応させて製造する方法が挙げられる。

【0037】

(3) エポキシ（メタ）アクリレート

エポキシ樹脂〔ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ポリイソシアネート〔例えば、2,4-トリレンジイソシアネート及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート等前記(1)ウレタン（メタ）アクリレートで例示したもの〕変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型PO付加物の末端グリシジルエーテル等〕と（メタ）アクリル酸の反応物であるエポキシ（メタ）アクリレート；

(4) 主鎖及び/又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するブタジエン重合体〔M_n1, 000～3, 000、例えばポリブタジエン系ウレタンアクリレート（M_n2, 000～3, 000）〕；

(5) 主鎖及び/又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するジメチルポリシロキサン〔M_n1, 000～3, 000、例えばジメチルポリシロキサンジ（メタ）アクリレート（M_n2, 500）〕；

【0038】

上記(1)～(5)のオリゴマーのうち、基材への付着性の観点から好ましいのは、(1)、(3)、およびさらに好ましいのは(2)である。

上記(1)～(5)のオリゴマーは1種単独または2種以上の併用ができる。併用の場合、低硬化収縮の観点から好ましいのは(2)と(3)の組み合わせである。

上記オリゴマー成分の配合量は(A)～(C)の合計重量に対して耐擦傷性の観点から好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは、0～20重量%である。

【0039】

本発明の樹脂組成物には、さらに必要により、本発明の効果を阻害しない範囲で防眩性を付与するために無機微粒子（無機顔料を含む）、有機微粒子（有機顔料を含む）等を含わせることができる。

無機微粒子としては、カーボンブラック（チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック等）；シリカ（微粉ケイ酸、含水ケイ酸、ケイ藻土、コロイダルシリカ等）；ケイ酸塩（微粉ケイ酸マグネシウム、タルク、ソーブストーン、ステアライト、ケイ酸カルシウム、アルミノケイ酸マグネシウム、アルミノケイ酸ソーダ等）；炭酸塩〔沈降性（活性、乾式、重質または軽質）炭酸カルシウム、白亜、寒水クレイ、胡粉、チョーク、炭酸マグネシウム等〕；クレイ（カオリン質クレイ、セリサイト質クレイ、パイロフィライト質クレイ、モンモリロナイト質クレイ、ベントナイト、酸性白土等）；アルミナ（水和物）（酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミナホワイト等）；ジルコニア（酸化ジルコニウム等）；硫酸アルミニウム（硫酸バンド、サチンホワイト等）；硫酸バリウム（バライト粉、沈降性硫酸バリウム、リトボン等）；石膏（無水、半水等）、鉛白、マイカ、亜鉛華、酸化チタン、活性フッ化カルシウム、ゼオライト、セメント、石灰、亜硫酸カルシウム、二硫化モリブデン、アスベスト、ガラスファイバー、ロックファイバー、マイクロバルーン（シラス、ガラス）等が挙げられ、これらの無機微粒子は2種以上併用してもよい。

【0040】

これらの無機微粒子のうち、ハードコートされたフィルムの透明性の観点から好ましいのはシリカ、タルク、沈降性炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ（水和物）、硫酸バリウム、マイカ、酸化チタン、さらに好ましいのは、コールターカウンター法による体積平均粒径が0.1～2μmのシリカである。

無機微粒子の使用量は、(A)～(C)の合計重量に対し通常200重量%以下、塗膜の透明性の観点から、好ましくは0.5～100重量%である。

10

20

30

40

50

無機微粒子の形状は、特に限定されず、中空状、多孔質状、花卉状、凝集状、造粒状、球状等が挙げられ、硬化塗膜の防眩性の観点から、好ましいのは中空状、多孔質状および球状である。これらは、顔料としての役目も有する。

【0041】

有機微粒子としては、下記のものが挙げられる。

(1) アゾ系顔料

不溶性モノアゾ顔料（トルイジンレッド、パーマネントカーミンFB、ファストイエローG等）、不溶性ジスアゾ顔料（ジスアゾイエローAAA、ジスアゾオレンジPMP等）、溶性アゾ顔料（アゾレーキ）（レーキレッドC、ブリリアントカーミン6B等）、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等；

10

(2) 多環式顔料

フタロシアニンブルー、インダントロンブルー、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等

(3) 染つけレーキ

塩基性染料（ピクトリアピュアブルーBOレーキ等）、酸性染料（アルカリブルートナー等）

(4) 有機ビーズ（コールターカウンター法による体積平均粒径0.1～2μm）

アクリルビーズ、ポリスチレンビーズ、ウレタンビーズ、エポキシビーズ等

(5) その他

アジン系顔料（アニリンブラック等）、昼光けい光顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料等

20

これらの有機微粒子は、2種以上併用してもよい。

【0042】

これらの有機微粒子のうち、ハードコートされたフィルムの透明性の観点から好ましいのは有機ビーズである。

有機微粒子の使用量は、(A)～(C)の合計重量に対し通常100重量%以下、塗膜の透明性の観点から、好ましくは0.1～50重量%である。

有機微粒子の形状は、特に限定されず、中空状、多孔質状、花卉状、凝集状、造粒状、球状等が挙げられ、硬化塗膜の防眩性の観点から、好ましくは中空状、多孔質状および球状である。

30

【0043】

また、本発明の樹脂組成物は、さらに必要により、光重合開始剤、増感剤を含有させることができる。

光重合開始剤の使用量は、(A)～(C)の合計重量に対して通常15重量%以下、硬化速度の観点から好ましくは0.5～10重量%である。

また、増感剤の使用量は、通常3重量%以下、硬化塗膜が着色しにくいとの観点から、好ましくは0.01～1重量%である。

【0044】

光重合開始剤としては、ベンゾイン化合物〔ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等〕；アセトフェノン化合物〔アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン等〕；アントラキノン化合物〔2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等〕；チオキサントン化合物〔2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等〕；ケタール化合物〔アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等〕；ベンゾフェノン化合物〔ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド

40

50

、4, 4'-ビスメチルアミノベンゾフェノン等] ; ホスフィンオキサイド化合物 [2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド等] が挙げられる。

【0045】

これらの光重合開始剤は1種単独使用でも2種以上を組み合わせ使用してもよく、さらに色素系増感剤(キサントン、チオキサントン、クマリン、チオクマリン等)を組み合わせ使用してもよい。

これらのうち、放射線照射後に黄変しにくいとの観点から好ましいのは、アセトフェノン化合物およびホスフィンオキサイド化合物、さらに好ましいのは1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドおよびビスー(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイドである。

【0046】

増感剤としては、前記の色素系増感剤の他に、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、エタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸-メチル、-エチルおよび-イソアミル等が挙げられる。

【0047】

本発明の樹脂組成物には、さらに必要により、前記無機微粒子または有機微粒子等用の分散剤や、消泡剤、シランカップリング剤、チクソトロピー性付与剤(増粘剤)、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の、通常塗料、インキに添加される添加剤を任意に含有させることができる。

上記添加剤(分散剤〜紫外線吸収剤)の使用量は、それぞれ放射線硬化型樹脂組成物の全体の重量に対して通常5重量%以下、好ましくは2重量%以下である。

【0048】

分散剤としては、有機系分散剤[高分子(Mn2, 000~500, 000)分散剤および低分子(Mn2, 000未満)分散剤]および無機系分散剤が挙げられる。

【0049】

高分子有機系分散剤としては、ナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース、ポリカルボン酸塩、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

低分子有機系分散剤としては、下記の(1)~(8)が挙げられる。

(1) ポリオキシアルキレンジオール型

炭素数4~30の脂肪族2価アルコールのアルキレンオキサイド(炭素数2~4、以下、AOと略記)1~30モル付加物、炭素数7~30のアルキルフェノールのAO1~30モル付加物、炭素数4~30の脂肪族ジアミンのAO1~30モル付加物、炭素数4~30の脂肪族アミドのAO1~30モル付加物等;

(2) 多価アルコール型

炭素数4~30の脂肪酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビットまたはソルビタンとのモノエステル化合物等;

(3) カルボン酸塩型

炭素数4~30の脂肪酸ナトリウム等;

(4) 硫酸エステル型

炭素数4~30の脂肪族アルコール硫酸エステルナトリウム、炭素数4~30の脂肪族アルコール硫酸エステルアンモニウム、炭素数4~30の脂肪族アルコールのAO1~30モル付加物の硫酸エステルナトリウム等;

(5) スルホン酸塩型

炭素数7~30のアルキルフェノールのスルホン酸ナトリウムおよびスルホン酸カルシウム等;

10

20

30

40

50

(6) リン酸エステル型

炭素数 4 ～ 30 の脂肪族アルコールのリン酸モノエステルのナトリウム塩、リン酸ジエステルのナトリウム塩およびリン酸モノエステルの 4 級アンモニウム塩等；

(7) 第 1 ～ 3 級アミン塩型

炭素数 4 ～ 30 の脂肪族（第 1 級 ～ 第 3 級）アミン塩酸塩、トリエタノールアミンと炭素数 4 ～ 30 の脂肪酸のモノエステルの塩酸塩等；

(8) 第 4 級アンモニウム塩型

炭素数 4 ～ 30 の脂肪族 4 級アンモニウムの塩酸塩等；

無機系分散剤としては、ポリリン酸塩、リン酸等のリン酸系が挙げられる。

【0050】

消泡剤としては、低級アルコール系消泡剤（炭素数 1 ～ 4、例えばメタノール、ブタノール）；高級アルコール系消泡剤（炭素数 6 ～ 30、例えばオクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール）；脂肪酸系消泡剤（炭素数 4 ～ 30、例えばオレイン酸、ステアリン酸）；脂肪酸エステル系消泡剤（炭素数 7 ～ 36、例えばグリセリンモノラウレート）；リン酸エステル系消泡剤（炭素数 6 ～ 20、例えばトリブチルフォスフェート）；金属石けん系消泡剤（炭素数 18 ～ 30、例えばステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム）；鉱物油系消泡剤；ポリエーテル系消泡剤（例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）；シリコン系消泡剤（例えばジメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、フルオロシリコンオイル）などが挙げられる。

【0051】

シランカップリング剤としては、アミノ系シランカップリング剤（ γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等）；ウレイド系シランカップリング剤（ウレイドプロピルトリエトキシシラン等）；ビニル系シランカップリング剤〔ビニルエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等〕；メタクリレート系シランカップリング剤（ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等）；エポキシ系シランカップリング剤（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等）；イソシアネート系シランカップリング剤（ γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等）；ポリマー型シランカップリング剤（ポリメトキシジメチルシロキサン、ポリエトキシジメチルシロキサン等）；カチオン型シランカップリング剤〔N-（N-ベンジル- β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等〕等が挙げられる。

【0052】

チクソトロピー性付与剤（増粘剤）としては、無機系チクソトロピー性付与剤（増粘剤）（ベントナイト、有機処理ベントナイト、極微細表面処理炭酸カルシウム等）；有機系チクソトロピー性付与剤（増粘剤）（水添ヒマシ油ワックス、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸アルミニウム、重合アマニ油等）等が挙げられる。

【0053】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系〔トリエチレングリコールービス-〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールービス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、オクタデシル-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート-ジエチルエステル等〕；アミン系（*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノメチルメタクリレート等）等が挙げられる。

【0054】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系〔2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル）

10

20

30

40

50

ベンゾトリアゾール等] ; トリアジン系 [2 - (4 , 6 - ジフェニル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル) オキシ] - フェノール等] ; ベンゾフェノン系 (2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシベンゾフェノン等) ; シュウ酸アニリド系 (2 - エトキシ - 2 ' - エチルオキサリック酸ビスアニリド等) 等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

本発明の樹脂組成物は酢酸セルロースフィルムに塗布して用いられ、塗布するに際して、塗布を容易にし、また、均一な厚さの硬化塗膜を形成するために該樹脂組成物を有機溶剤で希釈してもよい。上記有機溶剤としては、特に限定されないが、酢酸セルロースを侵さず、塗膜の透明性に影響を与えないアルコール系溶剤 (イソプロピルアルコール、ブタノール等) 、芳香族炭化水素溶剤 (トルエン、キシレン等) 、ケトン系溶媒 (メチルイソブチルケトン等) 等が望ましい。

10

【 0 0 5 6 】

本発明の樹脂組成物は、前述の必須成分、および必要に応じて上記に示した添加剤と均一に混合された後、使用される。添加、混合の順序は特に制限されない。

混合する方法としては、特に制限はないが、前述の必須成分、光重合開始剤等の各種添加剤成分を配合した組成物を混合する温度は、通常 0 ~ 7 0 ° C 、組成物のゲル化を防止する観点から好ましくは、15 ~ 6 0 ° C である。また、30分 ~ 3 時間混合を行うと組成物が均一に溶解または分散するので好ましい。

混合する装置としては、ディスパーザー、ホモジナイザー、サンドグラインダー、ボールミル、コロイドミル等が挙げられ、好ましいのは、ディスパーザーとホモジナイザーである。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の樹脂組成物は、公知の方法で酢酸セルロースフィルム上の少なくとも一部に塗布 (塗工、印刷および浸漬を含む) された後、後述する放射線照射で硬化させることにより保護コーティング材の被膜が形成される。

塗布される酢酸セルロースフィルムとしては、厚みが通常 4 0 ~ 1 0 0 μ m のものが挙げられ、その表面に柄や易接着層を設けたものであってもよい。

被膜の乾燥膜厚は特に制限はないが、被膜の硬化収縮によるフィルムの反りの観点から好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 μ m 、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 μ m 、特に好ましくは 1 ~ 5 μ m である。

30

塗工、浸漬方法としては、例えばバーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、ロールコーター塗工、グラビア塗工、リバーズグラビア塗工、マイクログラビア塗工、スピンコーティング、スプレーコーティング、ディップコーティング等 ; 印刷方法としては、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷等が挙げられる。

上記塗布後、通常 5 0 ~ 8 0 ° C 、0 . 5 ~ 1 0 分間の乾燥条件で溶媒が除去される。

【 0 0 5 8 】

照射する放射線としては、例えば紫外線や電子線が挙げられる。紫外線により硬化させる場合、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて照射強度、光源の配置などが調整されるが高圧水銀灯を使用する場合、通常 8 0 ~ 2 4 0 W / c m の照射強度を有したランプ 1 灯に対して搬送速度は 5 ~ 6 0 m / 分で硬化させる。一方、電子線により硬化させる場合、通常 1 0 0 ~ 5 0 0 e V のエネルギーを有する電子線加速装置を使用する。

40

【 0 0 5 9 】

本発明の樹脂組成物は透明性、耐擦傷性、酢酸セルロースフィルムへの付着性等に優れた硬化物 (硬化膜) を与える特徴を有している。

該硬化物 (硬化膜) の透明性のレベルは、ヘーズが 0 . 5 以下であり、従来の酢酸セルロースフィルムを侵すような溶剤を使用した場合と比べ、透明性は高い。

【 0 0 6 0 】

耐擦傷性のレベルは、スチールウール # 0 0 0 0 を用い、250 g / c m ² 荷重にて 3 0 往復擦傷後、外観を目視により評価した場合、全く傷が付かないか、引っかき傷が数本程

50

度であり、硬度のレベルも、鉛筆硬度でH以上である。

附着性は、基盤目テストを行なっても、硬化膜が酢酸セルロースフィルムから剥がれることはなく、高い耐擦傷性と高硬度を有し、且つ附着性のレベルが大幅に高い。

【0061】

従って、本発明の樹脂組成物を硬化させてなる保護コーティング材は、透明性の要求される光学フィルム用放射線硬化型保護コーティング材、特にハードコート材等として好適に利用することができる。該保護コーティング材を酢酸セルロースフィルムの少なくとも一部に有するハードコート処理された酢酸セルロースフィルムは、車載用計器盤、テレビ、コンピュータ等のディスプレイ用途、特に液晶表示体の表面に貼着して使用する保護および防眩フィルムとして好適に使用される。酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型保護コーティング材の具体的な用途としては、陰極線管、フラットディスプレイ（レーザーディスプレイ、フォトクロミックディスプレイ、エレクトロクロミックディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、エレクトロルミネセントディスプレイ）の前面板あるいはこれらの入出力装置等が挙げられる。

【0062】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において、部および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

実施例 1

1 リットルのガラス製容器にトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート（SP 値 12.3）25 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート 70 部、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン [Mn 18,000、ポリエーテル部分は、EO / (EO + PO) モル比 = 0.6、Mn 3,000] 0.5 部、光重合開始剤（1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、[商品名「イルガキュア 184」、チバスペシャリティーケミカル（株）製] 4.5 部を入れ、ディスペンサーで攪拌し（温度 50～60℃、攪拌時間 30 分）、粘度 1,200 mPa・s、表面張力 25 mN/m の本発明の酢酸セルロースフィルム用放射線硬化型樹脂組成物を得た。

次いで、上記組成物に希釈有機溶剤としてトルエンを 240 部を加え、ディスペンサーでよく攪拌したものを厚さ 80 μm、タテ 30 cm、ヨコ 30 cm の酢酸セルロースフィルム [商品名「フジタック」、富士写真フィルム（株）製] の一方の面にバーコーターを用い、乾燥硬化後の厚みが 5 μm となるように塗布して被膜層を得、60℃で 3 分間乾燥した後、該被膜層に紫外線照射装置 [フュージョン UV システムズ（株）製] により、照射強度 200 mW/cm²、搬送速度 15 m/s の条件で紫外線を照射し、硬化処理を行ってハードコートフィルムを作成した。

【0063】

実施例 2

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートに替えてビス（アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート（SP 値 13.5）を用いた以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

実施例 3

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを 40 部用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートに替えてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを 55 部用いた以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0064】

実施例 4

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートに替えてトリス（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート（SP 値 12.3）を 30 部用い、ペンタエリスリトールトリアクリレートに替えてペンタエリスリトールテトラアクリレートを 65 部用いた以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0065】

実施例 5

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートのを 15 部、ペンタエリスリトールトリアクリレートの量を 80 部に変更したこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0066】

実施例 6

実施例 1 において EO / (EO + PO) モル比が 0.6 のポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンを使用しなかったこと以外は実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0067】

比較例 1

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを使用せず、ペンタエリスリトールトリアクリレートの量を 95 部に変更したこと以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0068】

比較例 2

実施例 1 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートのを 50 部、ペンタエリスリトールトリアクリレートの量を 45 部に変更した以外は、実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0069】

比較例 3

実施例 3 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートを使用せず、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの量を 95 部に変更する以外は、実施例 3 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0070】

比較例 4

実施例 4 においてトリス（アクリロイルオキシエチル）シアヌレートを使用せず、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの量を 95 部に変更する以外は、実施例 4 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0071】

比較例 5

実施例 1 において、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートおよびペンタエリスリトールトリアクリレートに替えて、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 80 部、ニトロセルロース〔商品名「RS20」、ダイセル化学工業（株）製〕15 部を用いた以外は実施例 1 と全く同様にしてハードコートフィルムを作成した。

【0072】

評価方法

（表面張力）ウィルヘルミー式表面張力計〔協和界面化学（株）製 A-3 型〕を用いて、25℃における表面張力を測定した。単位は mN/m。

（付着性）JIS K5400 に準じ、基盤目テストにより評価した（隙間間隔 1 mm）。硬化層が全く剥がれないものを○、全体の 50% 未満が剥がれるものを△、全体の 50% 以上が剥がれるものを×とした。

（耐擦傷性）スチールウール #0000 を用い、250 g/cm² 荷重にて 30 往復擦傷後、外観を目視により評価し全く傷が付かないものを○、引っかき傷が数本程度のものを△、多数の引っかき傷が入り、表面が白濁するものを×とした。

（透明性）JIS-K7105（1981 年制定）に基づきヘーズメータを用いて測定した。ヘーズが 0.5 未満のものを○、0.5 以上 1.5 未満のものを△、1.5 以上のものを×とした。評価結果を表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
TAEIC(SP値12.3)	25		40	30	15	25
BAEHEIC(SP値13.5)		25				
TAEC(SP値12.3)						
PETA	70	70			80	70
DPHA			55			
PETEA				65		
Si-0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
I-184	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
表面張力 (mN/m)	25	24	26	24	24	38
付着性	○	○	○	○	○	○
耐擦傷性	○	○	○	○	○	△
透明性	○	○	○	○	○	○
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	
TAEIC(SP値12.3)	50					
BAEHEIC(SP値13.5)						
TAEC(SP値12.3)						
PETA		95				
DPHA	45		95		80	
PETEA				95		
Si-0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
RS20					15	
I-184	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	
表面張力(mN/m)	27	24	26	27	42	
付着性	○	×	×	×	△	
耐擦傷性	×	○	○	○	×	
透明性	○	○	○	○	△	

TAEIC : トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート

BAEHEIC : ビス(アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート

TAEC : トリス(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート

PETA : ペンタエリスリトールトリアクリレート

DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETEA : ペンタエリスリトールテトラアクリレート

Si-0.6 : ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン[EO/(EO+PO)モル比=0.6]

RS20 : ニトロセルロース

I-184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0074】

【発明の効果】

本発明の組成物は、下記の効果を奏することから酢酸セルロースの光学フィルム用の保護コーティング材、特にハードコート材として極めて有用である。

- (1) 酢酸セルロースフィルムへの付着性に優れる。
- (2) 該組成物を硬化させてなる硬化塗膜は耐擦傷性に優れる。
- (3) 該硬化塗膜は透明性が良好である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
C 0 9 D	4/02	C 0 9 D	4/02	
C 0 9 D	4/06	C 0 9 D	4/06	
C 0 9 D	5/00	C 0 9 D	5/00	Z
G 0 2 B	1/04	G 0 2 B	1/04	
G 0 2 B	1/10	G 0 2 B	1/10	Z

F ターム (参考) 4J038 DF012 DL032 FA111 FA171 KA08 MA14 NA10 PA17 PB08 PC08
4J100 AL08Q AL09Q AL65P BA03Q BA04Q BC73P BC75P CA04 DA48 JA01